

ALKALINE STORAGE BATTERY AND MANUFACTURE OF NICKEL POSITIVE POLE PLATE THEREOF

Patent number: JP11073957
Publication date: 1999-03-16
Inventor: KAJIKAWA TETSUSHI; TAKESHIMA HIROKI; MARUTA MASAYOSHI; SHIBATA KIICHI; TAKANASHI TADAYUKI; KAIYA HIDEO; YOSHII FUMIHIKO
Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Classification:
- **International:** H01M4/52; H01M4/32; H01M10/30
- **European:**
Application number: JP19980167860 19980616
Priority number(s):

Abstract of JP11073957

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance battery capacity even at a high temperature, and provide superior charge and discharge cycle characteristic by providing a positive pole plate composed mainly of nickel hydroxide, and including a cobalt hydroxide and yttrium hydroxide therein as additives.
SOLUTION: A nickel positive pole plate for alkaline storage battery is formed of nickel hydroxide which forms the main body, and cobalt hydroxide and yttrium hydroxide included therein in the mixed state. The cobalt hydroxide of the additive improves the charge receiving property. The yttrium hydroxide increases oxygen overvoltage at a high temperature to suppress the generation of oxygen gas and preferentially causes a charging reaction. The positive pole plate preferably comprises, with respect to the total quantity, of nickel hydroxide, cobalt hydroxide and yttrium hydroxide, 3-15 pts.wt. of cobalt hydroxide and 0.5-3 pts.wt. of yttrium hydroxide. The positive pole plate further preferably contains zinc hydroxide.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-73957

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl.⁸
H 0 1 M 4/52
4/32
10/30

識別記号

F I
H 0 1 M 4/52
4/32
10/30 Z

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-167860

(22) 出願日 平成10年(1998) 6月16日

(31) 優先権主張番号 特願平9-162247

(32) 優先日 平 9 (1997) 6月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 梶川 哲志

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 竹島 宏樹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 丸田 雅義

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

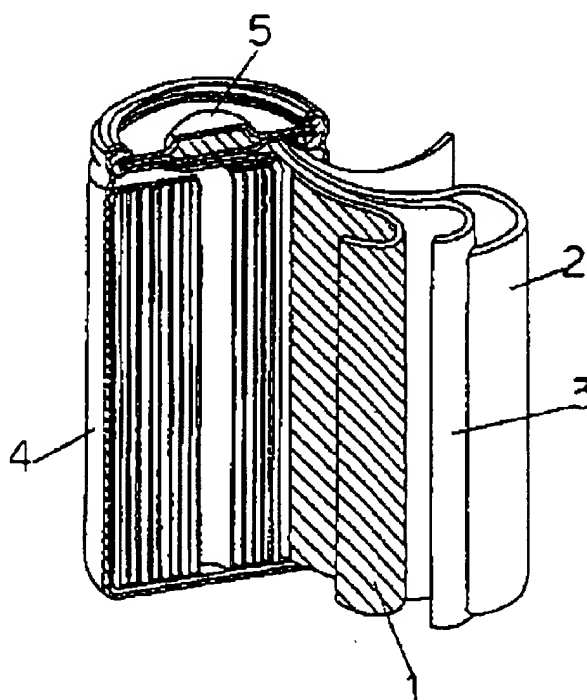
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池とそのニッケル正極板の製造法

(57) 【要約】

【課題】 高温においても電池容量が高く、かつ充放電サイクル特性の優れた長寿命なアルカリ蓄電池を提供する。

【解決手段】 ニッケル正極板1と、負極板2と、セパレータ3と、アルカリ電解液とからなるアルカリ蓄電池であって、ニッケル正極板1は、主体をなす水酸化ニッケルと、添加剤である水酸化コバルトとおよび水酸化イットリウムとを混在状態で含んでいる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】ニッケル正極板と、負極板と、セパレータと、アルカリ電解液とからなる蓄電池であって、前記ニッケル正極板は、主体をなすニッケル水酸化物と、コバルト水酸化物と、およびイットリウム水酸化物とを混在状態で含んでいるアルカリ蓄電池。

【請求項2】ニッケル正極板と、負極板と、セパレータと、アルカリ電解液とからなる蓄電池であって、前記ニッケル正極板は、活物質をなすニッケル水酸化物と、コバルト水酸化物と、およびイットリウム水酸化物とを混在状態で含み、かつこれらの総量に対して、前記イットリウム水酸化物は0.5～3重量部存在しているアルカリ蓄電池。

【請求項3】ニッケル正極板と、負極板と、セパレータと、アルカリ電解液とからなる蓄電池であって、前記ニッケル正極板は、主体をなすニッケル水酸化物と、コバルト水酸化物と、およびイットリウム水酸化物とを混在状態で含み、かつこれらの総量に対して、コバルト水酸化物は3～15重量部、およびイットリウム水酸化物は0.5～3重量部の範囲でそれぞれ存在しているアルカリ蓄電池。

【請求項4】ニッケル正極板と、負極板と、セパレータと、アルカリ電解液とからなる蓄電池であって、前記ニッケル正極板は、主体をなすニッケル水酸化物と、コバルト水酸化物と、亜鉛水酸化物およびイットリウム水酸化物を混在状態で含んでいるアルカリ蓄電池。

【請求項5】ニッケル正極板と、負極板と、セパレータと、アルカリ電解液とからなる蓄電池であって、前記ニッケル正極板は、活物質をなすニッケル水酸化物と、コバルト水酸化物と、亜鉛水酸化物およびイットリウム水酸化物を混在状態で含み、かつこれらの総量に対して、前記イットリウム水酸化物は0.5～3重量部存在しているアルカリ蓄電池。

【請求項6】ニッケル正極板と、負極板と、セパレータと、アルカリ電解液とからなる蓄電池であって、前記ニッケル正極板は、主体をなすニッケル水酸化物と、コバルト水酸化物と、亜鉛水酸化物およびイットリウム水酸化物を混在状態で含み、かつこれらの総量に対して、コバルト水酸化物は3～10重量部、亜鉛水酸化物は2～10重量部およびイットリウム水酸化物は0.5～3重量部の範囲でそれぞれ存在しているアルカリ蓄電池。

【請求項7】電極基板をなすニッケル多孔体を、ニッケル化合物を主体とする塩溶液中に浸漬してこれを含浸する工程と乾燥工程とアルカリ浸漬処理工程の一連の工程を複数回繰り返す、所望とする量の活物質および添加剤を前記ニッケル多孔体に充填するニッケル正極板の製造法であって、前記塩溶液は、主体をなすニッケル化合物と、添加剤であるコバルト化合物、亜鉛化合物および／またはイットリウム化合物を含む混合塩溶液であるアルカリ蓄電池用ニッケル正極板の製造法。

【請求項8】電極基板をなすニッケル多孔体に活物質である水酸化ニッケル、添加剤を充填するニッケル正極板の製造法であって、電解析出法によって所望とする水酸化ニッケル総量の一部を充填する第1の工程と、このニッケル多孔体をニッケル化合物を主体とする塩溶液中に浸漬してこれを含浸する工程と乾燥工程とアルカリ浸漬処理工程の一連の工程を複数回繰り返す、所望とする水酸化ニッケル総量の残りの量と添加剤とを充填する第2の工程とからなり、この第2の工程で用いる前記塩溶液は、ニッケル化合物を主体とし、これにコバルト化合物、亜鉛化合物および／またはイットリウム化合物を加えた混合塩溶液であるアルカリ蓄電池用ニッケル正極板の製造法。

【請求項9】第2の工程で得た水酸化ニッケルの量が、所望とする水酸化ニッケル総量のうちの過半量である請求項8記載のアルカリ蓄電池用ニッケル正極板の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ニッケル・カドミウム蓄電池、ニッケル・水素蓄電池などのアルカリ蓄電池とそのニッケル正極板の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、アルカリ蓄電池はその用途拡大につれて、軽量化、小型化、高性能化が要求され、需要が急激に伸びている。その中で特にニッケル正極板については、低コストで製造でき、高容量密度で、高温での活物質利用率が高く、かつサイクル寿命の長いものが要望されている。

【0003】従来、ニッケル正極板を製造する方法としては、ポケット式、ペースト式、焼結式が知られており、通信機やコンピュータなどに用いられる高容量密度な正極板としては、発泡状ニッケル多孔体のような三次元多孔体にペースト状活物質を充填する方法が多く用いられている。また、電動工具や自転車の補助動力装置などの用途では大電流での放電と短時間での充電、すなわち高率充放電が必要であり、この点から焼結式が用いられることが多い。

【0004】焼結式ニッケル正極板の製造法としては、主にニッケル塩を微孔内に含浸した焼結基板をアルカリ溶液中で陰分解する方法、あるいは陰分解せずにアルカリ溶液中で水酸化ニッケルに転換処理を行う化学含浸法、熱分解法、電解析出法などが知られている。この中で電解析出法は、活物質利用率が高い反面、高容量密度の正極板を製造する際には、活物質が電極基板の微孔ではなく表面に付着する現象が生じて困難な面がある。一方、化学含浸法は、工程が簡単であり、低コストで正極板を製造し得る利点を有する反面、製法上から基板の微孔内への活物質充填量は制限されるので高容量密度の正極板が得難く、また充填した活物質の利用率が電解析出

法で得られる水酸化ニッケルと比較して低いという問題点があり、長期間にわたって放電容量を一定値以上に保つのは難しかった。また、電解析出法と同等の容量密度の正極板を得る製造法としては熱分解法、陰分解法があるが、前者は分解処理のために多大な熱エネルギーを要し、製造時間も長い。また後者は高電力エネルギーを要し、やはり製造時間が長いという欠点がある。

【0005】一方、充放電サイクル寿命の長い正極板を得る方法としては、充放電サイクルによる正極板の膨潤を抑制するため、カドミウム化合物を添加する方法が広く知られている。また、カドミウム化合物の添加に加えてコバルト化合物を添加することにより、極板の膨潤を抑制し、かつ正極活物質利用率の向上や高温での充電特性の向上を図る方法が知られている。

【0006】しかしながら、近年環境保全の立場から、カドミウム化合物の使用に対する規制が高まりつつある。また水素吸蔵合金を主体とする負極を使用したニッケル・水素蓄電池では、正極中に添加したカドミウム化合物が充放電サイクル中に移動して負極表面を覆い、充放電における負極の阻害要因になることも知られている。カドミウム化合物の他に充放電サイクルによる正極板の膨潤を抑制する化合物としては亜鉛化合物が知られており、これは特開平3-274666号公報に記載されている。

【0007】また、特開昭48-50233号公報に記載されているように水酸化イットリウムおよびイットリウム化合物をニッケル正極板に添加することによって、常温における活物質利用率を低下させることなく、高温での活物質利用率を向上することが提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ニッケル正極板は、亜鉛化合物が存在する場合、活物質の充電受け入れ性が低下する傾向にある。これは電極反応の平衡電位が貴にシフトし、充電時に酸素ガスの発生が早まるからである。特に酸素ガスの発生が促進される高温での充電条件下では、放電容量が大きく低下するという問題が観察される。従来、充電受け入れ性を向上させるためにコバルト化合物を添加する方法が採られているが、充電受け入れ性を向上させるだけでは、高温での酸素ガスの発生反応を完全に抑えることはできず、特に充電後半期に酸素ガスの発生が起り、高温での充電特性は十分でなかった。

【0009】一方、特開昭48-50233号公報ではイットリウム化合物をニッケル正極板に添加して、高温における活物質利用率を向上させる方法について記載されている。しかし、このイットリウム化合物の添加量が多いために高容量密度の極板が得られにくい。また、ニッケル正極板中でのイットリウム水酸化物の存在状態についての具体的な記述がなく、さらにこのイットリウム水酸化物およびコバルト水酸化物を同時に正極板中に添

加することに関する示唆はない。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、ニッケル正極板と、負極板と、セパレータと、アルカリ電解液とからなるアルカリ蓄電池であって、正極板は、主体をなすニッケル水酸化物と、コバルト水酸化物と、およびイットリウム水酸化物とを混在状態で含んでいるものである。さらに好ましくは、正極板に亜鉛水酸化物を含んでいるものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、ニッケル正極板と、負極板と、セパレータと、アルカリ電解液とからなるアルカリ蓄電池であって、前記ニッケル正極板は、主体をなすニッケル水酸化物と、コバルト水酸化物と、およびイットリウム水酸化物とを混在状態で含んでいるものであり、主体をなすニッケル水酸化物と、添加剤として充電受け入れ性を向上させることができるコバルト水酸化物と、高温での酸素過電圧を増大させて酸素ガス発生を抑制することによって優先的に充電反応を起こさせることができるイットリウム水酸化物とを混在状態で含むため、これらは正極板の内奥部から表層部に至るまで満遍なく存在するので極めて効果を発揮しやすく、高温での正極活物質利用率の向上できる。

【0012】この正極板は、ニッケル水酸化物と、コバルト水酸化物と、およびイットリウム水酸化物との総量に対して、コバルト水酸化物は3～15重量部、およびイットリウム水酸化物は0.5～3重量部であることが好ましい。

【0013】請求項4に記載の発明は、ニッケル正極板と、負極板と、セパレータと、アルカリ電解液とからなるアルカリ蓄電池であって、前記ニッケル正極板は、主体をなすニッケル水酸化物と、コバルト水酸化物と、亜鉛水酸化物およびイットリウム水酸化物を混在状態で含んでいるものであり、主体をなすニッケル水酸化物と、添加剤として充電受け入れ性を向上させることができるコバルト水酸化物と、充放電サイクル中の正極板の膨潤を抑制する亜鉛水酸化物と、高温での酸素過電圧を増大させて酸素ガス発生を抑制することによって優先的に充電反応を起こさせることができるイットリウム水酸化物とを混在状態で含むため、これらは正極板の内奥部から表層部に至るまで満遍なく存在するので極めて効果を発揮しやすく、高温での正極活物質利用率の向上やサイクル寿命を長くすることができる。

【0014】この正極板は、ニッケル水酸化物と、コバルト水酸化物と、亜鉛水酸化物およびイットリウム水酸化物の総量に対して、コバルト水酸化物は3～10重量部、亜鉛水酸化物は2～10重量部およびイットリウム水酸化物は0.5～3重量部であることが好ましい。

【0015】請求項7に記載の発明は、電極基板をなす

ニッケル多孔体を、ニッケル化合物を主体とする塩溶液に浸漬してこれを含浸する工程と、乾燥工程と、アルカリ浸漬処理工程の一連の工程を複数回繰り返し、所望とする量の活物質および添加剤を前記ニッケル多孔体に充填するニッケル正極板の製造法であって、前記塩溶液は、主体をなすニッケル化合物と、添加剤であるコバルト化合物、亜鉛化合物および／またはイットリウム化合物を含む混合塩溶液であるアルカリ蓄電池用ニッケル正極板の製造法としたものである。

【0016】これは、ニッケル酸化物と、コバルト化合物と亜鉛化合物および／またはイットリウム化合物とを混合塩溶液として調整するので、これらの添加量を簡単に制御でき、しかもこれらの分散性が混合塩であるので極めてよく、正極板の内奥部から表層部まで満遍なく充填できる。請求項8に記載の発明は、電極基板をなすニッケル多孔体に活物質である水酸化ニッケルと、添加剤を充填するニッケル正極板の製造法であって、電解析出法によって所望とする水酸化ニッケル総量の一部を充填する第1の工程と、このニッケル多孔体をニッケル化合物を主体とする塩溶液中に浸漬してこれを含浸する工程と乾燥工程とアルカリ浸漬処理工程の一連の工程を複数回繰り返し、所望とする水酸化ニッケル総量の残りの量と、添加剤とを充填する第2の工程とからなり、この第2の工程で用いる前記塩溶液は、ニッケル化合物を主体とし、これにコバルト化合物、亜鉛化合物および／またはイットリウム化合物を加えた混合塩溶液であるアルカリ蓄電池用ニッケル正極板の製造法としたものである。これは、第1の工程で電解析出法により電極基板に所望とする水酸化ニッケルの一部を充填することによって、化学含浸法だけでは得られないより高容量な正極板を得ることが可能となる。また、第2の工程では第1の工程で得られた基板にニッケル水酸化物と、添加剤であるコバルト水酸化物と亜鉛水酸化物および／またはイットリウム水酸化物を混在状態で含んだ混合塩溶液に浸漬しこれを含浸させるので、添加剤が正極板中に分散してこれらの効果が発揮できるので高温での活物質利用率も高い。

【0017】上記第2の工程で得たニッケル水酸化物の量は、所望とするニッケル水酸化物の総量の過半量であると活物質と添加剤を正極板中に分散させることができ好ましい。

【0018】

【実施例】以下に、本発明の具体例を説明する。

【0019】まず、濃度4.0モル／lの硝酸ニッケルと、濃度0.4モル／lの硝酸コバルトと、濃度0.1モル／lの硝酸イットリウムとを混合して塩溶液を作製した。この混合塩溶液の温度を80℃にして、硝酸を加えてpHを1.5に調整し、これに多孔度約80%の焼結式ニッケル多孔体を浸漬しこれを含浸させた後に乾燥を行い、濃度4.0モル／l、液温度60℃のか性ソー

ダ水溶液中に浸漬して含浸させ、硝酸ニッケル、硝酸コバルト、および硝酸イットリウムを、それぞれ水酸化ニッケルと、添加剤である水酸化コバルトおよび水酸化イットリウムに転換処理した。さらにこの水酸化ニッケルと、水酸化コバルトと、および水酸化イットリウムの混合塩溶液に浸漬してこれを含浸させる工程、乾燥工程、アルカリ浸漬処理工程の一連の工程を複数回繰り返すことによって所望とする量の水酸化ニッケルと添加剤を充填して基板を得た。この基板を35×150mmに裁断し、本発明の実施例におけるニッケル正極板1を作製した。

【0020】次に、濃度4.0モル／lの硝酸ニッケルと、濃度0.4モル／lの硝酸コバルトと、濃度0.2モル／lの硝酸亜鉛と、濃度0.1モル／lの硝酸イットリウムとを混合して塩溶液を作製した。この混合塩溶液の温度を80℃にして、硝酸を加えてpHを1.5に調整し、これに多孔度約80%の焼結式ニッケル多孔体を浸漬しこれを含浸させた後に乾燥を行い、濃度4.0モル／l、液温度60℃のか性ソーダ水溶液中に浸漬して含浸させ、硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸亜鉛および硝酸イットリウムを、それぞれ水酸化ニッケルと、添加剤である水酸化コバルトと水酸化亜鉛および水酸化イットリウムに転換処理した。さらにこの水酸化ニッケルと、水酸化コバルトと、水酸化亜鉛および水酸化イットリウムの混合塩溶液に浸漬してこれを含浸させる工程、乾燥工程、アルカリ浸漬処理工程の一連の工程を複数回繰り返すことによって所望とする量の水酸化ニッケルと添加剤を充填して基板を得た。この基板を35×150mmに裁断し、本発明の実施例におけるニッケル正極板2を作製した。

【0021】次に、濃度4.0モル／lの硝酸ニッケルの塩溶液にニッケル多孔体を浸漬してこれを含浸させる工程、乾燥工程、アルカリ浸漬処理工程を複数回繰り返して所望とする量の水酸化ニッケルを充填した。これを濃度2.0モル／lの硝酸コバルトと、濃度1.0モル／lの硝酸亜鉛と、濃度0.5モル／lの硝酸イットリウムとの混合塩溶液中に浸漬してこれを含浸させる工程、乾燥工程、アルカリ浸漬処理工程の一連の工程を複数回行って、添加剤である水酸化コバルトと水酸化亜鉛と水酸化イットリウムを所望とする量を充填して基板を得た。この基板を35mm×150mmの寸法に裁断し、比較例によるニッケル正極板を作製した。なお、この比較例では、基板に水酸化ニッケルを先に充填するため、基板の微孔内の大半を埋めるので、その後から基板に添加剤を充填し難く、上記の混合塩の濃度を実施例より高くして所望とする量の添加剤の充填を可能にした。上記で作製した実施例の正極板1は、水酸化ニッケルを88.0重量部、水酸化コバルトを9.5重量部、および水酸化イットリウムを2.5重量部の割合で含有していた。また、実施例の正極板2と比較例の正極板は、水

酸化ニッケルを82.5重量部、水酸化コバルトを10重量部、水酸化亜鉛を5重量部、水酸化イットリウムを2.5重量部の割合で含有していた。

【0022】また、実施例と比較例の正極板のそれぞれの表面および断面をEPMAにより観察したところ、実施例の正極板1については、ニッケルと、コバルトと、およびイットリウムとが内奥部から表層部まで満遍なく混在していることが分かり、正極板2については、ニッケルと、コバルトと、亜鉛およびイットリウムが内奥部から表層部まで満遍なく混在していることが分かったが、比較例の正極板については、コバルトと亜鉛が内奥部には全く存在せず、逆に表層部にはコバルトと亜鉛が偏在していた。

【0023】ついで、合金組成が $MmNi_{3.5}Co_{0.7}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ (Mmはミッシュメタルで希土類元素の混合物)である水素吸蔵合金粉末と水とカルボキシメチルセルロース(CMC)とを加えてペースト状にし、パンチングメタル芯材に塗布し、これを乾燥および加圧後、35mm×200mmの寸法に裁断し、負極板2を作製した。

【0024】上記で作製した正極板1と負極板2とこの両者間にポリプロピレン不織布製セパレータ3を介して渦巻状に巻回して構成した極板群を金属製電池ケース4

の内部に挿入し、これに比重1.30である水酸化カリウム水溶液中に、 $LiOH \cdot H_2O$ を40g/l溶解させたアルカリ電解液を所定量注入した後に、ケース4の上部を正極端子を兼ねた封口板5で密閉して、4/5Aサイズで公称容量1400mAhの実施例における円筒密閉型ニッケル・水素蓄電池Aを作製した。この電池の構成図を図1に示す。また、正極板1の代わりに正極板2、比較例の正極板をそれぞれ用い、その他は電池Aと同様な構成とした実施例の電池Bと比較例の電池Cを作製した。

【0025】A、BおよびCの各電池を、20℃の温度雰囲気中で、140mAの電流で15時間充電し、280mAの電流で端子電圧1.0Vに至るまで放電し、それぞれの電池の放電容量を求めた。

【0026】つぎに、A、BおよびCの各電池を50℃の温度雰囲気中で140mAの電流で15時間充電した後、20℃の温度雰囲気中で3時間放置してから280mAの電流で端子電圧が1.0Vに至るまで放電し、それぞれの電池の放電容量を求めた。その結果を(表1)に示す。

【0027】

【表1】

	電池A	電池B	電池C
20℃で充電後の放電容量	1450mAh	1400mAh	1390mAh
50℃で充電後の放電容量	1370mAh	1330mAh	1000mAh

【0028】(表1)から明らかなように、電池Aと電池Bは、20℃においても、50℃という高温においても、充電後の放電容量が大きかった。これは、上記で説明したように正極板に含まれている添加剤である水酸化コバルトおよび水酸化イットリウムが活物質である水酸化ニッケルとともに正極板に充填されるので、正極板には活物質も添加剤も正極板の内奥部から表層部まで満遍なく分散して混在した状態となる。このため、活物質と添加剤粒子間の接触がとれ活物質に添加剤が効果的に働くためである。また、電池Aにおいては、水酸化ニッケルの充填量が多いためにとくに放電容量が他の電池よりも高くなっている。

【0029】これに対して、電池Cでは、添加剤が電池Bと同じ割合で入っているにもかかわらず高温での充電後の放電容量がとくに低い。これは、正極板に水酸化ニッケルを充填してから、水酸化イットリウムを充填するので水酸化イットリウムは正極板の表層部の一部に偏在してしまい、その添加効果が少ないと考える。

【0030】これに対して、まず第1にもしくは充填する際に硝酸イットリウム単独の含浸液によって含浸を行えば、水酸化イットリウムの効果があると考えられるが、この水酸化イットリウム量の制御はさらに難しくな

り、もし充填量が大きくなりすぎると、水酸化ニッケルの充填密度の低下を引き起こし、正極容量が低くなる原因となる。

【0031】また、電池A、BおよびCそれぞれを、50℃の温度雰囲気中で、140mAの電流で15時間充電し、280mAの電流で端子電圧が1Vに至るまで放電する充放電サイクル数を1サイクルとして充放電を繰り返した。電池A、BおよびCの各サイクルでの放電容量を求め、公称容量を100としたときのそれぞれの放電容量比率を求めた結果を図2に示す。

【0032】ニッケル正極板中に水酸化コバルトと、および水酸化イットリウムが均一に分散して混在している電池Aと電池Bとでは、充放電サイクル特性が700サイクルの時点でも容量比率が90%以上あり良好である。とくに、ニッケル正極板中に水酸化コバルトと、水酸化亜鉛および水酸化イットリウムが均一に分散して混在している電池Bでは、充放電サイクル特性が700サイクルの時点でも容量比率が100%近くあり最も良かった。しかし、電池Cでは、正極板中に水酸化コバルトと添加剤が偏在しているのでこれらの接触が悪く、添加剤が水酸化ニッケルに効果的に作用できないため、充放電サイクルが進むにつれて容量比率が低下した。

【0033】なお、本実施例では、水酸化ニッケルと添加剤である水酸化コバルトおよび水酸化イットリウムの総量に対して、水酸化コバルトを9.5重量部、および水酸化イットリウムを2.5重量部の割合でニッケル正極板1を作製したが、水酸化コバルトが3~15重量部と、および水酸化イットリウムが0.5~3重量部の範囲であればよく、正極板1を用いた実施例の電池Aとはほぼ同様な効果のある電池が得られる。

【0034】また、本実施例では、水酸化ニッケルと添加剤である水酸化コバルトと水酸化亜鉛および水酸化イットリウムの総量に対して、水酸化コバルトを10重量部、水酸化亜鉛を5重量部および水酸化イットリウムを2.5重量部の割合でニッケル正極板2を作製したが、水酸化コバルトが6~15重量部と、水酸化亜鉛が2~10重量部および水酸化イットリウムが0.5~3重量部の範囲であればよく、正極板2を用いた実施例の電池Bとはほぼ同様な効果がある電池が得られる。

【0035】本実施例では、ニッケル多孔体に化学含浸法によって、水酸化ニッケルと、水酸化コバルトと、水酸化亜鉛および水酸化イットリウムを充填したが、発泡状ニッケルなどの金属多孔体に水酸化ニッケルと、水酸化コバルトと、水酸化亜鉛および水酸化イットリウムの混合ペーストにして、これを充填したニッケル正極板を作製しても実施例と同様な効果を得ることが可能である。

【0036】また、化学含浸法に用いた混合溶液には硝酸塩を用いたが、硝酸塩の代わりに硫酸塩を用いたり、硝酸イットリウムの代わりに酸化イットリウムを用いた場合においても、ほぼ同様の効果が得られることはいうまでもない。さらに、本発明では活物質と添加剤との混合塩溶液にニッケル多孔体を浸漬してこれを含浸する工程、乾燥工程、アルカリ浸漬処理を繰り返す化学含浸法

によって所望とする活物質と添加剤とを充填して正極板を構成したが、正極板を構成する際に、第1の工程として電解析出法によって所望とする水酸化ニッケルの総量の一部をニッケル多孔体に充填し、このニッケル多孔体を所望とする水酸化ニッケル総量の残りと添加剤との混合塩溶液に浸漬してこれを含浸させ、乾燥、アルカリ浸漬処理を複数回繰り返す第2の工程である化学含浸法によって充填すると、正極板は水酸化ニッケルの充填密度をより高くすることが可能であるので好ましい。なお、この第2の工程で所望とする水酸化ニッケルの総量の過半量を基板に充填すると、活物質と添加剤が正極板の内奥部から表面層まで分散して均一に混在した状態となるのでより好ましい。

【0037】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、正極板は、主体をなすニッケル水酸化物と、添加剤であるコバルト水酸化物とおよびイットリウム水酸化物とを混在状態で含んでいることによって、高温においても電池容量の高い、かつ充放電サイクル特性の優れた長寿命なアルカリ蓄電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

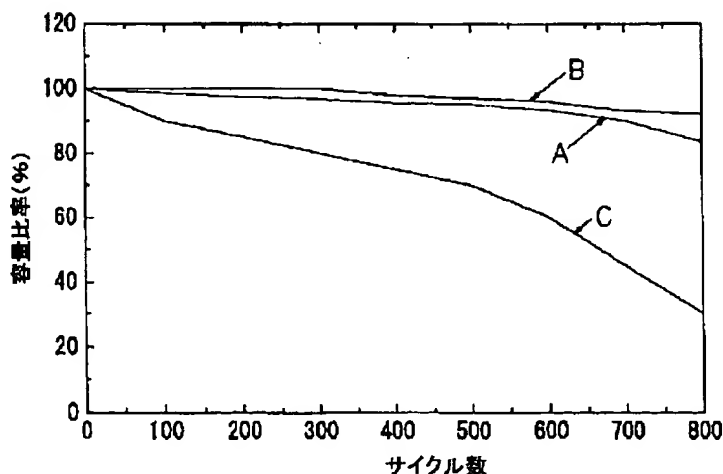
【図1】本発明の実施例におけるニッケル・水素蓄電池Aの半載断面図

【図2】公称容量を100としたときの放電容量比率とサイクル数の関係を示す図

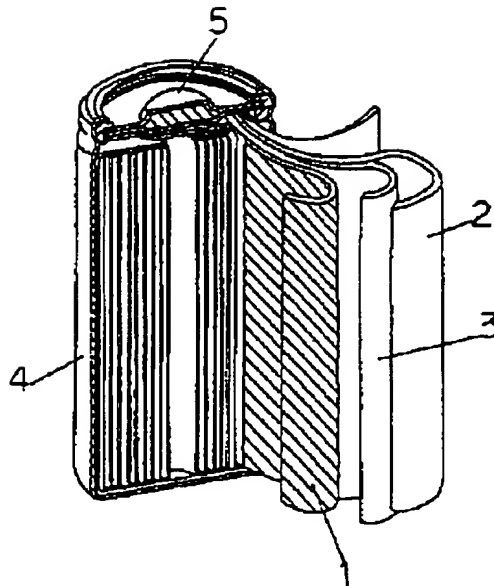
【符号の説明】

- 1 正極板
- 2 負極板
- 3 セパレータ
- 4 電池ケース
- 5 封口板

【図2】



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 柴田 礎一
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 高梨 賢幸
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 海谷 英男
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 吉井 史彦
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内